

10/510972

11 OCT 2004
PCT/JP03/04471
01.05.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月12日

REC'D 23 MAY 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-111177

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-111177]

出 願 人
Applicant(s):

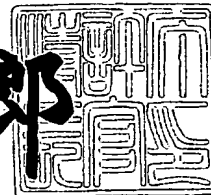
科学技術振興事業団
サントリー株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3027083

BEST AVAILABLE COPY

特 2 0 0 2 - 1 1 1 1 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 SN313

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市千里園 2 - 1 - 3 7

【氏名】 梶本 興亜

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町若山台 1 - 1 - 1 サントリー株式会社
会社研究センター内

【氏名】 中原 光一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町若山台 1 - 1 - 1 サントリー株式会社
会社研究センター内

【氏名】 永見 憲三

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000001904

【氏名又は名称】 サントリー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083301

【弁理士】

【氏名又は名称】 草間 攻

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053958

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2002-111177

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717858

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボニル化合物の新規な製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 級または第 2 級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより、カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の製造方法が、反応管内に第 1 級または第 2 級アルコールと水とを入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより、水を亜臨界状態または超臨界状態とすることを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の第 1 級アルコールまたは第 2 級アルコールを亜臨界状態または臨界状態の水と反応させる環境を、無酸素の状態とすることを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の無酸素の状態とすることを、反応管内の空気を脱気させることにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 記載の無酸素状態とすることを、亜臨界状態または超臨界状態とする水内の酸素を予め除去したものを使用することにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

【請求項 6】 請求項 2 記載の無酸素状態とすることを、反応管内の空気を脱気させ、且つ、亜臨界状態または超臨界状態とする水の中の酸素を予め除去したものを使用することにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、第 1 級または第 2 級アルコールと、亜臨界状態または超臨界状態の水とを反応させることにより、第 1 級または第 2 級アルコールから対応するカルボニル化合物を得る新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アルコール化合物からカルボニル化合物を得る方法は、アルコール性水酸基の酸化によるカルボニル基への変換反応が知られているが、酸化を強く行った場合には、酸化開裂あるいはカルボン酸を生成するため、その酸化反応の制御を注意深く行う必要があった。

【0003】

また、アルコール性水酸基が置換する炭素原子に隣接する基によって酸化されやすさが異なるため、副反応の起こりにくい適切な酸化剤の選択、溶媒の選択、高温制御などの酸化条件の設定をしなければならなかった。また、酸化剤や触媒は、重金属が多く、その扱いは面倒であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明は、重金属等の酸化剤や触媒を使用することなく、副反応の見られないアルコール化合物からカルボニル化合物を得る、簡便な方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するために、本発明者らは、水が亜臨界状態または超臨界状態となった場合の挙動を鋭意研究した結果、第1級または第2級アルコールに亜臨界状態または超臨界状態の水を反応させると、対応するカルボニル化合物を生成することを新たに見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

従来、亜臨界状態または超臨界状態の水による反応は、水からの水素イオンと水酸イオンによる加水分解作用とされており、超臨界水酸化（SCWO）とも言われていた。したがって、第1級または第2級アルコールと亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させると、対応するカルボン酸が生成されと考えられていた。しかしながら、本発明者らは、亜臨界状態または超臨界状態の水は、第1級または第2級アルコールと反応すると、対応するカルボニル化合物を優先的に生

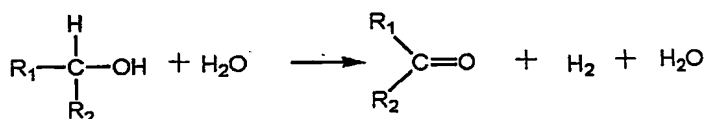
成することを新たに見出し、本発明を完成した。

【0007】

詳細には、亜臨界状態または超臨界状態の水と、第1級または第2級アルコールとを反応させると、以下の反応式で表せられるように反応が行われ、第1級アルコールはアルデヒドへ、また第2級アルコールはケトンに改質されることを確認した。

【0008】.

【化1】



【0009】

(式中、 R_1 および R_2 は水素原子または n が1から6の整数である $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表されるアルキル基またはシクロアルキル基を表す)

【0010】

したがって本発明は、第1級または第2級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより、カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造方法である。

【0011】

また本発明は、前記の製造方法が、反応管内に第1級または第2級アルコールと水とを入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより、水を亜臨界状態または超臨界状態とすることを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法である。

【0012】

さらに本発明は、前記の製造方法において、第1級アルコールまたは第2級アルコールを亜臨界状態または臨界状態の水と反応させる環境を、無酸素の状態とすることを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法である。

【0013】

さらにまた、本発明は、上記の無酸素の状態とすることを、反応管内の空気を

脱気させることにより行うこと、あるいは、亜臨界状態または超臨界状態とする水内の酸素を予め除去したものを使用することにより行うこと、さらには反応管内の空気を脱気させ、且つ、亜臨界状態または超臨界状態とする水の中の酸素を予め除去したものを使用することにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法でもある。

【 0 0 1 4 】

なお、第 1 級アルコールである例えばエタノール等の場合は、亜臨界状態または超臨界状態の水の温度が高く、また反応時間を長くするにつれ、生成されたアセトアルデヒドが、熱分解を受けて、さらに水素、二酸化炭素、メタンを製造する場合があるが、生成されるカルボニル化合物の生成量に比して微量である。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明は、前記したように、基本的には、第 1 級または第 2 級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより、カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造方法である。第 1 級または第 2 級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させるには、例えば、反応管内に第 1 級または第 2 級アルコールと水を入れ、この第 1 級または第 2 級アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより行うことができる。

【 0 0 1 6 】

この場合の反応管内の水を超臨界状態にするには、具体的には次のようにして行われる。すなわち、水の臨界温度は 3 7 4 ℃であり、臨界圧力は 2 2 M P a であるので、閉鎖系の反応管内に一定量の水を入れて温度を上げるか、圧力を一定に制御した反応容器に入れて臨界温度以上に温度を上げるか、あるいは温度を一定に制御した反応容器に入れ、臨界圧力以上に圧力をあげることによって行うことができる。

【 0 0 1 7 】

なお本発明では、亜臨界状態とは、温度が 3 0 0 ℃以上 3 7 4 ℃未満、圧力が 9 . 4 M P a 以上 2 2 M P a 未満の状態をいい、超臨界状態と同様の方法で、その状態とすることができる。

【0018】

亜臨界状態または超臨界状態とするには、また、既に市販されている超臨界水製造装置、超臨界水反応装置等も使用することができる。

【0019】

本発明が提供する製造方法により生成されたカルボニル化合物の回収方法としては、反応終了後に、常温常圧となった状態で液体となったカルボニル化合物を回収することにより行うことができる。

【0020】

本発明の製造方法においては、第1級または第2級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態に水と反応させる環境を無酸素状態とすることにより、カルボニル化合物の生成率を上げることができる。反応管内に入りこんだ空気中の酸素や使用する水の中の酸素は微量であるため、水が亜臨界状態または超臨界状態となった反応開始初期段階では一気に反応を起こし、カルボン酸が若干発生するが、この反応により微量の酸素は消費されてしまうため、それ以上の生成反応は起こらない。したがって、カルボニル化合物の生成率をより高めようとする場合は、反応管内の空気中の酸素の脱気、亜臨界または超臨界状態とする水の中の酸素を脱気することが好ましい。

【0021】

反応管内の脱気は、反応管内の空気を窒素等で置換することなどで行うことができる。水中の酸素の除去は、窒素によるバブリングによる置換等で行うことができる。また、市販の脱気ポンプ等脱気装置の使用、真空凍結融解法による脱気等により行うことができる。

【0022】

【実施例】

以下に本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0023】

実施例1：1 mol/dm³ エタノールの反応

反応管として、容積10 mlのSUS316（ステンレス鋼）製容器を用い、SUS316製反応管内に1 mol/dm³のエタノール水溶液を入れ、反応管

内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから、封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものをを用いた。

SUS316製反応管には、熱電対（温度検出端）が取り付けてあり、その熱電対により温度を測定し、400℃、450℃および500℃の温度に達するまで熔融塩バスで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に融解塩バスより引き上げ、SUS316製反応管を即座に氷冷した。その後、反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の表1に示した。

【0024】

【表1】

反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反 応 生 成 物						
		H ₂ (μM)	メタン (μM)	エタン (μM)	CH ₃ CH O (μM)	CO ₂ (μM)	CO (μM)	エチル (μM)
400	10	2019.0	4596.3	0.0	7596.5	0.0	0.0	0.0
400	30	9866.9	4210.4	0.0	8777.4	0.0	0.0	0.0
450	10	28841.0	4970.4	0.0	22700.0	0.0	0.0	0.0
450	30	36212.0	7780.2	556.0	27705.0	0.0	0.0	0.0
500	10	116830.0	24038.0	3875.6	72100.8	890.8	135.2	886.4
500	30	199780.0	107460.0	25553.1	65917.0	12399.0	6152.7	10581.6

【0025】

1mol/dm³のエタノール水溶液の反応生成物として、液層からアセトアルデヒド（CH₃CHO）を、また、気層から水素、メタン、エタンを得た。

【0026】

実施例2：1mol/dm³の2-プロパノールの反応

実施例1で用いたSUS316製反応管の代わりに石英製の密閉系キャピラリー（石英管の内径は1.5mm、肉厚0.6mm）を用いて、キャピラリー内に1mol/dm³の2-プロパノール水溶液（0.34g/cm³）を入れ、凍結溶解脱気を行い封緘した。容積10mlのSUS316製反応器に約4mlの

の水を入れ、その中に封緘した上記のキャピラリーを入れた。反応器には、熱電対（温度検出端）が取り付けられており、反応器内の温度状況とキャピラリー内の温度状況は平衡であるので、その熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を電気炉に入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を電気炉より出し、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。この結果を下記の表2に示した。

【0027】

なお、凍結融解脱気法とは、1) キャピラリーに高真空内または常圧で試料溶液を入れ、キャピラリーを拡散ポンプに接続し、2) 液体窒素で、キャピラリー内の試料溶液を凍結し、3) キャピラリー内の気体を接続してある拡散ポンプで吸引し、4) キャピラリー内の試料溶液を加温して融解（常温放置）した後、5) 放出されてくるガスを排気（拡散ポンプから吸引）し、試料溶液からガスが放出されなくなるまで、この2) から5) を5回から10回繰り返す方法である。これにより試料溶液からガスが放出されなくなれば、 10^{-8} 気圧以下となり、試料溶液は、 $5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 以下のガスしか含まない、ほぼ完全な無酸素状態となる方法である。

【0028】

【表2】

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物			
		H ₂ (μM)	アセトン(μM)	CO ₂ (μM)	CO(μM)
450	30	9976.4	18180.2	0.0	0.0

【0029】

表中の結果からの判明するように、 1 mol/dm^3 の2-プロパノールの反応生成物として、液層からアセトンを、また気層から水素ガスをほぼ1:1で得られた。

【0030】

実施例3：1mol/dm³ 2-プロパノールの反応

実施例1と同じSUS316製反応管を用い、反応管に3.4mlの1mol/dm³の2-プロパノール水溶液(0.34g/cm³)を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものをを用いた。

SUS316製反応管の熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応管を溶融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後SUS316製反応管を融解塩バスより出し、即座に氷冷した。その後、SUS316製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表3に示した。

【0031】

【表3】

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物			
		H ₂ (μM)	アセトン(μM)	CO ₂ (μM)	CO(μM)
450	30	7469.3	6849.2	0.0	0.0

【0032】

1mol/dm³の2-プロパノール溶液の反応生成物として、液層からアセトンを、気層から水素ガスをほぼ1:1で得た。このときその他のガス成分は生成しなかった。

【0033】

実施例4：1mol/dm³ シクロヘキサノールの反応

実施例2で用いた反応管(キャピラリー)と同様のキャピラリー内に1mol/dm³のシクロヘキサノール水溶液(0.34g/cm³)を入れ、実施例2と同様に凍結溶解脱気を行い、封緘した。反応器は実施例2と同様のものをを用い、その熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を電気炉に入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経

過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を電気炉より出し、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表4に示した。

【0034】

【表4】

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物			
		H ₂ (μM)	シクロヘキサノン(μM)	CO ₂ (μM)	CO(μM)
450	30	7263.2	9326.4	0.0	0.0

【0035】

1 mol/dm³のシクロヘキサノール溶液の反応生成物として、液層からシクロヘキサノンを、また気層から水素ガスを得た。

【0036】

実施例5：1 mol/dm³ シクロヘキサノールの反応

実施例1で用いたSUS316製反応管と同様の反応管内に1 mol/dm³のシクロヘキサノール水溶液(0.34 g/cm³)を入れ、反応器内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。反応器は実施例2と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は融解塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷した。その後、SUS316製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表5に示した。

【0037】

【表 5】

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物			
		H ₂ (μ M)	シクロヘキサノ(μ M)	CO ₂ (μ M)	CO(μ M)
4 5 0	3 0	9875.3	11822.4	0.0	0.0

【0 0 3 8】

実施例 6 : 1 mol / dm³ エタノールの反応

実施例 2 で用いた反応管 (キャピラリー) と同様のキャピラリー内に 1 mol / dm³ のエタノール水溶液を入れ、実施例 2 と同様に凍結溶解脱気を行い、封緘した。反応器は実施例 2 と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定して、4 0 0℃、4 5 0℃および 5 0 0℃の温度に達するまで溶融塩バスで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を融解塩バスより引き上げ、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いて HPLC、GC-MS、LC-MS で行い、また同定は、標準物質を用いて GC-MS、LC-MS、NMR 測定から行った。その結果を表 6 に示した。

【0 0 3 9】

【表 6】

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物						
		H ₂ (μ M)	メタン(μ M)	エタン(μ M)	CH ₃ CHO(μ M)	CO ₂ (μ M)	CO(μ M)	エチル(μ M)
400	10	505.7	155.9	0.0	259.4	0.0	0.0	0.0
400	30	1640.5	434.9	0.0	909.4	0.0	0.0	0.0
400	60	2555.2	359.5	0.0	1948.4	0.0	0.0	0.0
450	10	4811.5	408.2	0.0	3578.9	0.0	0.0	6.30
450	30	11915.6	358.1	10.0	7985.0	0.0	0.0	1968.8
450	60	29838.9	2423.8	1306.8	21607.5	1312.3	0.0	6594.4
500	10	21618.5	7888.0	788.0	15393.0	786.8	0.0	6087.7
500	30	67177.8	37859.9	6331.0	38161.0	15159.4	6068.9	12690.5
500	60	153074.5	127107.3	27686.3	30896.5	59280.9	20887.6	19179.7

【0 0 4 0】

表中の結果からも判明するように、1 mol / dm³ のエタノール溶液の反応生成物として、液層からアセトアルデヒド (CH₃CHO) を、また気層から水

素ガスをほぼ1:1で得られた。500℃の場合には、他の温度での反応ではその生成が確認できなかったメタンおよびエタンの生成を確認した。これらの生成されていたメタンおよびエタンの一部は、生成した水素ガスの影響で還元的に生成したと考えられる。

【0041】

実施例7: 1 mol/dm³ エタノールの反応

実施例1で用いたSUS316製反応管と同様の反応管内に1 mol/dm³のエタノール水溶液を入れ、封緘した。使用した水は、窒素置換を行ったものを用いたが、封緘は常圧下で行い、特に脱気は行わなかった。反応器は実施例2と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、各種温度に達するまで加熱した。加熱は融解塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷した。なお、反応時間0分とは、その設定温度に達した時点で、反応器を融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷することをいう。その後、同様に反応管内の反応生成物であるアセトアルデヒドを定量および同定を行った。その結果を図1に示した。

【0042】

図1に示した結果からも判明するように、310℃の温度で、反応時間0分においても、500 μM以上のアセトアルデヒドが生成されていることが理解される。

【0043】

実施例8: 1 mol/dm³ 2-プロパノールの反応

実施例1で用いたSUS316製反応管と同様の反応管内に1 mol/dm³の2-プロパノール水溶液を入れ、封緘した。使用した水は、窒素置換を行ったものを用いたが、封緘は常圧下で行い、特に脱気は行わなかった。反応器は実施例2と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、各種温度に達するまで加熱した。加熱は融解塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷した。なお、反応時間0分とは、その設定温度に達した時点で、反応

器を融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷することをいう。その後、同様に反応管内の反応生成物であるアセトン定量および同定を行った。その結果を図2に示した。

【0044】

図2に示した結果からも判明するように、300℃で0分の反応で、約2000 μ Mのアセトンが生成されていた。

【0045】

【発明の効果】

以上記載のように、本発明の製造方法により、水を亜臨界状態 または超臨界状態とするだけで、他の反応条件を制御することなく、また特殊な触媒、酸化剤等の添加を要せず、第1級アルコールまたは第2級アルコールから所望のカルボニル化合物を効率的に製造することができる。

【0046】

また、第1級アルコールや第2級アルコールの多くは揮発性有機化合物であることから、これらのアルコールを含む排ガスの処理に応用し、対応するカルボニル化合物に改質し、確実に除去する方法へも応用することができる利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例7による、1 mol/dm³ エタノールの反応によるアセトアルデヒドの生成量を示すグラフである。

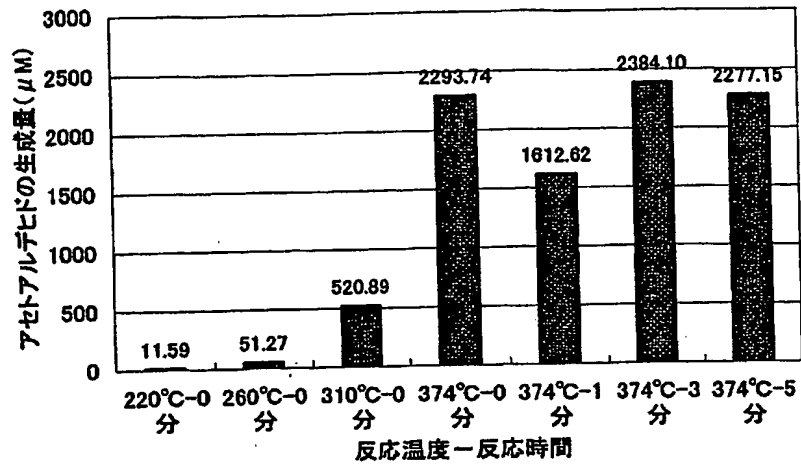
【図2】

実施例8による、1 mol/dm³ 2-プロパノールの反応によるアセトンの生成量を示すグラフである。

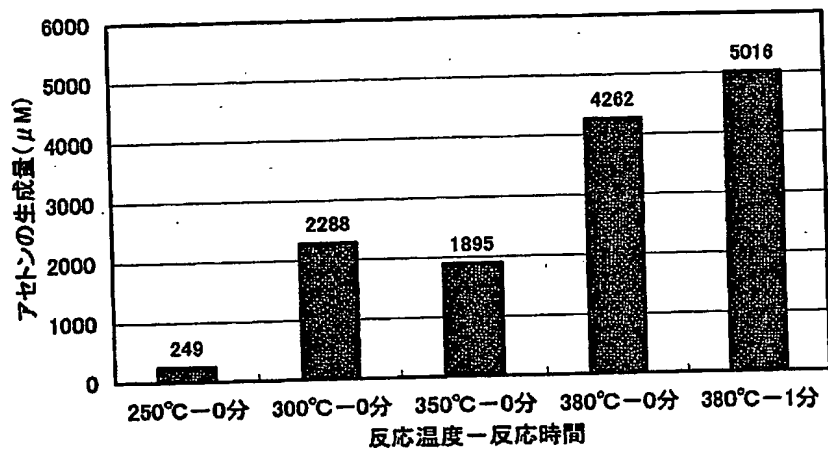
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重金属等の酸化剤や触媒を使用することなく、第1級または第2級アルコールを亜臨界状態又は超臨界状態の水とを反応させることにより、対応するカルボニル化合物を得る、副反応の認められない簡便で、新規な方法を提供すること。

【解決手段】 第1級または第2級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより、カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造方法であり、反応管内に第1級または第2級アルコールと水とを入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより、水を亜臨界状態または超臨界状態とすることにより、第1級または第2級アルコールから対応するカルボニル化合物を製造する方法であり、特に、無酸素の状態で行うカルボニル化合物を製造する方法。

【選択図】 図 1

特2002-111177

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-111177
受付番号	50200539159
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 4月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月12日
-------	-------------

次頁無

特2002-111177

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {396020800}

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

特2002-111177

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001904]

1. 変更年月日 1990年 8月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号
氏 名 サントリー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.